

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)－子
計畫(1/5)－大氣中氮及硫物種之氣固特性研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (1)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：蔡瀛逸

子計畫主持人：蔡瀛逸

計畫參與人員：郭素卿、林易玄

執行單位：環境工程與科學系

中 華 民 國 九 十 四 年 二 月 二 十 七 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究(整合型計畫第一年)一子計畫

(1/5)-大氣中氮及硫物種之氣固特性研究

The characterizations of gas/particle species of ammonia and sulfur in the atmosphere

計畫編號：CNEE93-04 子計畫 (1)

執行期限：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

總主持人：蔡瀛逸 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授

子計畫主持人：蔡瀛逸 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 副教授

中文摘要

石化產業煉製過程與石化燃料燃燒會將含氮物種及硫物種，如H₂S、SO₂、NO_x、HNO₂、HNO₃及NH₃，其逸散及直接排放，污染大氣環境。由SOR(硫氧化比率)及NOR(氮氧化比率)發現，SOR高於0.4及NOR高於0.15時，所代表光化反應相對強烈，其天氣狀態為相對溼度低且當時之O₃濃度較SOR及NOR低時為高。此外，SOR高時風速強烈，但NOR高時其風速較低，顯示硫物種藉較遠處傳輸氧化轉化成氣膠硫酸鹽，但氮物種由氣態NO₂轉化成氣膠NO₃⁻，多為交通使用之石化燃料污染及滯留轉化。

關鍵字：石化產業；大氣環境；硫氧化比率；氮氧化比率；氣象參數。

Abstract

The process for petrochemical refining and the application of fossil fuel were the one of the main sources of air pollution. The N-species and S-species, for example, H₂S, SO₂, NO_x, HNO₂, HNO₃ and NH₃, were brought into the atmosphere directly and indirectly. It was found that a SOR (sulfur oxidation ratio) value of >0.4 and a NOR (nitrogen oxidation ratio) value of >0.15 represented a relatively strong photo-

chemical reaction, low relative humidity, and high O₃ concentration. Additionally, strong wind speeds led to a high SOR value, but weak wind speeds led to a high NOR value. This demonstrates that the gaseous S species (SO₂) that form sulfate aerosols are transported from far away, whereas the N species that form gaseous NO₂ and subsequently NO₃⁻ are of local origin (due to local traffic pollution emissions leading by the application and combustion of fossil fuel).

Keywords: petrochemical refining industry; atmospheric environment; sulfur oxidation ratio; nitrogen oxidation ratio; meteorological parameter.

一、前言

石化產業煉製過程與石化燃料燃燒會將含氮物種及硫物種，如 H₂S、SO₂、NO_x、HNO₂、HNO₃ 及 NH₃ 藉由逸散及直接排放，污染大氣環境，在大氣中硫物種及氮物種的變化代表主要的大氣光化學反應，會轉化成 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺等組成之 PM₁₀ 及 PM_{2.5} 氣膠微粒，其微粒散佈在環境中，因大氣濕度的影響，造成視程下降，危害交通視野及飛航安全，並造成大

氣 PM_{10} 高污染狀態時的最重要組成，進而危害呼吸系統健康。 $PM_{2.5}$ 之氣膠微粒對人體健康的影響比粗微粒還大，主要因為 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒能深入肺部達肺泡組織 (Spengler et al., 1990)。 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒具有酸性，是促使 $PM_{2.5}$ 氣膠微粒之酸性及化學物種成為流行病學研究的焦點 (Dockery et al., 1993; McCurdy et al., 1999)。

世界各地之氣膠組成有其地區變異性。在東地中海的沿海地區測得其細微粒部份主要離子物種為 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ ，其中 SO_4^{2-} 佔細微粒總質量濃度的 38%，且佔所有離子物種的 65%；另一方面， NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 則是粗微粒的主要離子物種。而 NH_4^+ 與非海鹽 SO_4^{2-} (non-sea salt sulfate, NSS- SO_4^{2-}) 有明顯相關，其兩者比值為 1.3~2。在夏季有觀察到氯離子損失，並與 NO_3^- 濃度有明顯相關，推測 HNO_3 與 $NaCl$ 的反應是此地區 NO_3^- 的主要來源 (Bardouki et al., 2003)。

在韓國漢城地區的冬季，測得較高 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 濃度，合佔 $PM_{2.5}$ 細微粒部份的 26~38% (Lee et al., 1999)。在中國北京與上海， $PM_{2.5}$ 微粒主要離子物種為 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 。在北京地區，三物種分別佔水溶性離子物種的 44%、25%、16%，而上海地區，三物種分別佔 46%、18%、17% (Yao et al., 2002)。香港測得 $PM_{2.5}$ 細微粒水溶性離子質量， NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 平均分佔 $PM_{2.5}$ 水溶性無機鹽類的 31%、42% (Pathak et al., 2003)。因此，本子計畫研究，將在石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究的整合型計畫的第一年中，將藉由計算所得到之 SOR 和 NOR，探討在大氣中， SO_2 、 NO_2 轉化成硫酸鹽與硝酸鹽在大氣中傳輸轉換行為，並且可以判斷硫酸鹽與硝酸鹽是否為當地之污染源所產生，或者是經由外地污染源傳輸之二次污染物。

二、實驗材料與方法

2.1. $PM_{2.5}$ 氣膠之採樣規劃

本研究採用兩組 $PEM_{2.5}$ 採樣器，採集 $PM_{2.5}$ 微粒於石英濾紙上 (Pallflex 2500 QAT-UP, 37 mm)。採樣流量控制在 10.0 ± 0.01 Lpm，採樣器兩組排列在一起，間隔 3 公尺，同時進行微粒收集。採樣地點在臺南市中山國中之環保署空氣品質監測站，其距主要道路 200 公尺，離地面高度為 14 公尺。臺南市垃圾焚化爐約在測站西北方 10 公里的海岸線。

2.2. 樣品處理及分析方法

本研究所用之石英濾紙，可進行水溶性陰陽離子。準備前濾紙都經 $950^\circ C$ 高燒去除無機碳，之後濾紙採樣前後皆放置於恆溫恆溼控制箱進行調理，始其溫度控制在 $23 \pm 3^\circ C$ ，相對溼度控制在 $40 \pm 5\%$ 。經調理 24 小時後，以 Mettler AT260 之天平進行秤重，天平的靈敏度為 $10 \mu g$ 。

微粒中之水溶性離子成份分析，以離子層析儀 (Ion chromatography, Dionex, Model DX-120 Isocratic system) 分析之，並以電導度偵測器 (Conductivity detector) 做定量測定。使用之陰離子分離管為 Dionex AS9-HC 型，陽離子分離管為 Dionex CS12 型，分析的物種包括 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等 8 種離子。而所使用之水溶性離子物種標準液，為 Merck 公司所製備的各離子標準溶液，其濃度皆為 1000 ppm，吸取等量標準液混合稀釋而成。

三、結果與討論

3.1. 大氣氣膠之日夜特性差異

冬春兩季之日夜大氣 $PM_{2.5}$ 氣膠，平均物種百分比分別如 Fig. 1 所示，其冬季日、夜氣膠微粒主要成分為 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ ，合佔 $PM_{2.5}$ 微粒質量濃度的 46.4%、42.3%，共佔全部測量的水溶性離子濃度的 92.7%、88.2%，差異不大。

白天 SO_4^{2-} 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 $18.9 \pm 0.2\%$ ，其濃度百分比高於晚上的 $15.9 \pm 0.2\%$ ；白天 NO_3^- 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 $16.6 \pm 0.3\%$ ，其濃度百分比高於晚上的 $15.9 \pm 0.2\%$ ；白天 NH_4^+ 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 $10.9 \pm 0.1\%$ ，與晚上的 $10.5 \pm 0.1\%$ 濃度相當。春季日、夜氣膠微粒主要成分為 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 共佔 $\text{PM}_{2.5}$ 微粒質量濃度的 37.3% 、 35.2% ，三物種合佔全部測量的水溶性離子濃度的 87.1% 、 87.4% ，並無差異。白天 SO_4^{2-} 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 $13.8 \pm 0.2\%$ ，高於晚上的 $11.9 \pm 0.1\%$ ，晚上 NO_3^- 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度的 $7.9 \pm 0.1\%$ ，明顯高於白天的 $6.6 \pm 0.1\%$ ；白天 NH_4^+ 佔 $\text{PM}_{2.5}$ 的質量濃度的 $16.9 \pm 0.2\%$ ，稍高於晚上的 $15.4 \pm 0.1\%$ 。顯示日間產生的二次光化氣膠較高，其夜晚濃度並未明顯降低，有物種濃度滯留現象，可能與臺南地區夜晚風速較小，日間平均風速為 $4.0 \pm 1.3 \text{ m s}^{-1}$ ，夜間平均風速為 $2.9 \pm 1.4 \text{ m s}^{-1}$ ，污染物不易擴散有關。

3.2. 大氣氣膠微粒之酸鹼性

臺南地區冬春兩季之日夜大氣氣膠之酸鹼性，以氣膠所含化學成分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的當量濃度，計算之 NR 值判斷(Tsai and Cheng, 1999)。 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠微粒 NR 值如 Fig. 2 所示，冬季日夜平均之 NR 值為 1.0 ± 0.2 、 1.1 ± 0.4 ，顯示採樣期間大部分的氣膠呈現中性。春季日夜平均之 NR 值為 2.9 ± 1.2 、 2.4 ± 0.4 ，顯示採樣期間大部分的氣膠呈現鹼性，而 NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 結合形態可能為 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 NH_4NO_3 ，剩餘的 NH_4^+ 與 Cl^- 再結合成 NH_4Cl (Colbeck and Harrison, 1984; Tsai and Cheng, 1999)。

3.3. 大氣中氮及硫物種之氣固轉化特性

不同空氣品質狀態，利用硫轉化率(SOR)及氮轉化率(NOR)評估大氣中 SO_2 和 NO_2 氧化成硫酸鹽和硝酸鹽之氧化強度。SOR 及 NOR 之定義如方程式(1)及

(2)。其中 NSS- SO_4^{2-} 為大氣中非海水飛沫硫酸鹽之硫物種濃度， SO_2 為大氣中 SO_2 之硫物種濃度， NO_3^- 為大氣中硝酸鹽之氮物種濃度， NO_2 為大氣中 NO_2 之氮物種濃度，其單位均為 $\mu\text{g m}^{-3}$ 。

$$\text{Sulfur oxidation ratio (SOR)} = \frac{S_{\text{NSS-SO}_4^{2-}}}{S_{\text{NSS-SO}_4^{2-}} + S_{\text{SO}_2}} \quad (1)$$

$$\text{Nitrogen oxidation ratio (NOR)} = \frac{N_{\text{NO}_3^-}}{N_{\text{NO}_3^-} + N_{\text{NO}_2}} \quad (2)$$

判斷硫酸鹽和硝酸鹽是否為當地所產生之污染源，或是為其他污染源傳輸而產生之二次污染物(Colbeck and Harrison, 1984)。本研究冬、春兩季日夜 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠微粒中的硫酸鹽和硝酸鹽平均轉化率如 Fig.3 所示，冬季日、夜 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠微粒 SOR 及 NOR 平均轉化率分別為 $(0.39 \pm 0.1, 0.14 \pm 0.1)$ 、 $(0.32 \pm 0.1, 0.13 \pm 0.06)$ ，春季日、夜 $\text{PM}_{2.5}$ 氣膠微粒 SOR 及 NOR 平均轉化率分別為 $(0.25 \pm 0.1, 0.07 \pm 0.04)$ 、 $(0.25 \pm 0.1, 0.09 \pm 0.04)$ 。 SO_2 轉化成硫酸鹽的轉化速率比 NO_2 轉化成硝酸鹽的轉化速率為大；SOR 值日間高於夜間，冬季高於春季。

3.4. 不同氣象條件下 SOR、NOR 與 O_3

探討不同氣象條件下 SOR、NOR 與 O_3 的關係，如 Table 1 所示。結果顯示，SOR 值高於 0.4 時，代表較強烈之硫轉化率，顯現與相對濕度低、風速強、 O_3 濃度高的強烈光反應之一致性。相對的，當大氣環境相對濕度高、風速低、 O_3 濃度低時，因環境之光化反應較弱，其 SOR 值低於 0.15。然而 SOR 值高於 0.4 時，其 NSS- $\text{SO}_4^{2-}/\text{PM}_{2.5}$ mass 的比重較 SOR 值低於 0.15 時的 NSS- $\text{SO}_4^{2-}/\text{PM}_{2.5}$ mass 的比重為高，顯示經光化反應的硫酸鹽產物，在 SOR 值較高時展現較強烈之反應生成量，貢獻在 $\text{PM}_{2.5}$ 質量上，且 SOR 值較高時風速較強，顯示 SO_2 為較多長距離傳輸之貢獻。

當 NOR 值高於 0.15 時，代表較強烈之氮轉化率，顯現與相對濕度低、風速低、 O_3 濃度高的強烈光反應之一致性。相對的，當大氣環境相對濕度高、風速高、 O_3 濃度低時，因環境之光化反應較弱，其 NOR 值低於 0.05。然而，NOR 值高於 0.15 時，其 $NO_3^-/PM_{2.5}$ mass 的比重較 NOR 值低於 0.05 時的 $NO_3^-/PM_{2.5}$ mass 比重為高，其中也因高 NOR 時風速較低之原因，顯示大氣氣膠之硝酸鹽主要來自交通使用之石化燃料污染及滯留轉化之貢獻。

3.5. 各地之 SOR 及 NOR 比較

Table 2 為各地區 SOR 及 NOR 之比較，在高雄都會地區 PM_{10} 氣膠微粒之 SOR 及 NOR 分別為 0.29 及 0.12， $PM_{2.5}$ 氣膠微粒的 SOR 及 NOR 分別為 0.18 及 0.06，而本研究冬春兩季之 SOR 及 NOR 分別為 0.36 ± 0.12 、 0.13 ± 0.08 、 0.25 ± 0.10 、 0.08 ± 0.04 ，顯示冬季之硫及氮氧化率較春天為多，且本研究之台南地區硫及氮氧化率較台灣中部及高雄地區為盛。Lin. (2002) 在高雄地區的研究發現，南高雄的 SO_2 的排放比北高雄為多，因此在南高雄之 SO_2 較多尚未轉化成二次硫酸鹽氣膠，故 SOR 在北高雄高於南高雄地區。又因台南地區位於高雄的北方，且臺南當地產生 SO_2 的濃度較高雄地區為低，其轉化二次氣膠硫酸鹽比例較高雄地區高，因此其 SOR 值高於高雄地區。

四. 結論

本研究探討在大氣中， SO_2 、 NO_2 轉化成硫酸鹽與硝酸鹽在大氣中傳輸轉換行為，並且可以判斷硫酸鹽與硝酸鹽是否為當地之污染源所產生，或者是經由外地污染源傳輸之二次污染物。根據研究結果顯示，有下列發現及結論：

- (4) $PM_{2.5}$ 氣膠之冬季日夜平均 NR 值為 1.0 ± 0.2 、 1.1 ± 0.4 ，呈中性；而春季日夜平均 NR 值為 2.9 ± 1.2 、 2.4 ± 0.4 ，呈

鹼性。其因乃由於臺南地區以養殖漁業為主，魚池內因高密度的養殖及大量曝氣，動物排泄物自然增加，氨氮濃度及總氮量也隨之增加，使得 NH_3 的排放提高，導致春季 NH_4^+ 濃度高於冬季，造成氣膠 NR 呈現鹼性。

- (5) 當 SOR 高於 0.4 及 NOR 高於 0.15 所代表硫氧化比率及氮氧化比率較高，光化反應相對強烈，呈現之天氣狀態為相對濕度低且當時之 O_3 濃度高。當 SOR 低於 0.15 及 NOR 低於 0.05 所代表硫及氮之氧化比率較低，光化反應相對較弱，其天氣狀態為相對濕度高且當時之 O_3 濃度低。
- (6) 當 SOR 高於 0.4 時，其風速較 SOR 低於 0.15 時為強，與 NOR 大於 0.15 時，其風速較 NOR 低於 0.05 時為弱，顯示硫物種藉較遠處傳輸氧化轉化成氣膠硫酸鹽，但氮物種由氣態 NO_2 轉化成氣膠 NO_3^- ，多為交通使用之石化燃料污染及滯留轉化。

五. 參考資料

1. Bardouki, H., H. Liakakou, C. Economou, J. Sciare, J. Smolík, V. dímal, K. Eleftheriadis, M. Lazaridis, C. Dye and N. Mihalopoulos, "Chemical Composition of Size-Resolved Atmospheric Aerosols in the Eastern Mediterranean During Summer and Winter," *Atmospheric Environment* 37, 195-208 (2003).
2. Colbeck, I. and R.M. Harrison, "Ozone-Secondary Aerosol-Visibility Relationships in North-West England," *Science of the Total Environment* 34, 87-100 (1984).
3. Dockery, D. W., C. A. PopeII, X. Xu, J. D. Spengler, J. H. Ware, M. E. Fay, B. G. Ferris Jr. and F. E. S. Speizer, "An Association Between Air Pollution and Mortality in Six U. S. Cities," *New England Journal of Medicine* 29, 1753-1759 (1993).
4. Lee, H.S., C.M. Kang, B.W. Kang, and

- H.K. Kim, "Seasonal Variation of Acidic Pollutants in Seoul, South Korea," *Atmospheric Environment* 33, 3143-3152 (1999).
5. Lin, J.J., "Characterization of the Major Chemical Species in PM_{2.5} in the Kaohsiung City, Taiwan," *Atmospheric Environment* 36, 1911-1920 (2002).
 6. McCurdy, T., M.P. Zelenka, P.M. Lowrence, R.M. Houston and R. Burton, "Acid Aerosol in the Pittsburgh Metropolitan Area," *Atmospheric Environment* 33, 5133- 5145 (1999).
 7. Pathak, R. K., X. Yao, A. K. H. Lau and C.K. Chan, "Acidity and Concentrations of Ionic Species of PM_{2.5} in Hong Kong," *Atmospheric Environment* 37, 1113-1124 (2003).
 8. Spengler, J.D., M. Brauer and P. Koutrakis, "Acid Air and Health," *Environmental Science and Technology* 24, 946-955 (1990).
 9. Tsai, Y.I. and M.T. Cheng, "Visibility and Aerosol Chemical Compositions near the Coastal Area in Central Taiwan," *Science of total Environment* 231, 37-51 (1999).
 10. Yao, X., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He and B. Ye, "The Water-Soluble Ionic Composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China," *Atmospheric Environment* 36, 4223-4234 (2002).
 11. 郭素卿, "南台灣大氣氣膠酸鹼特性及含水率之時空變異研究", 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系碩士論文, 台南, 2003。
 12. 蔡祈政, "污染事件日大氣中 PM₁₀ 成份探討", 國立屏東科技大學環境工程研究所碩士論文, 屏東, 2000。

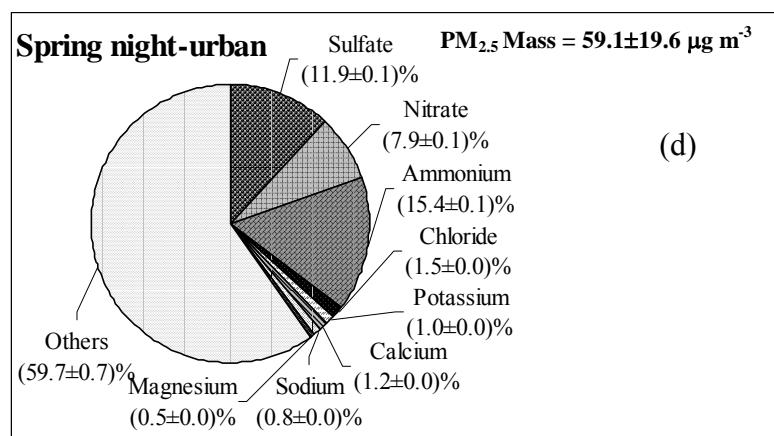
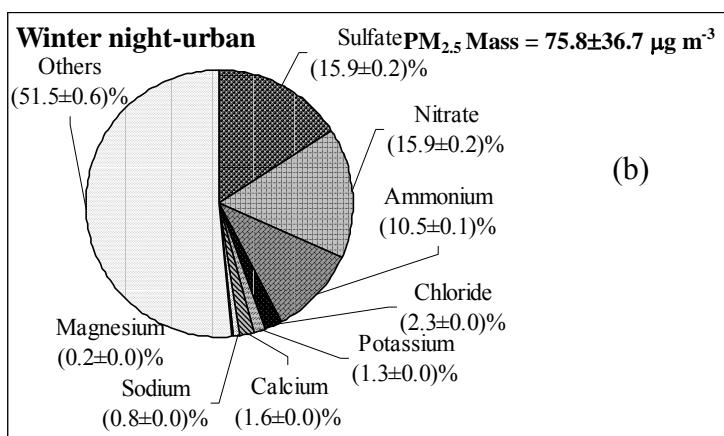
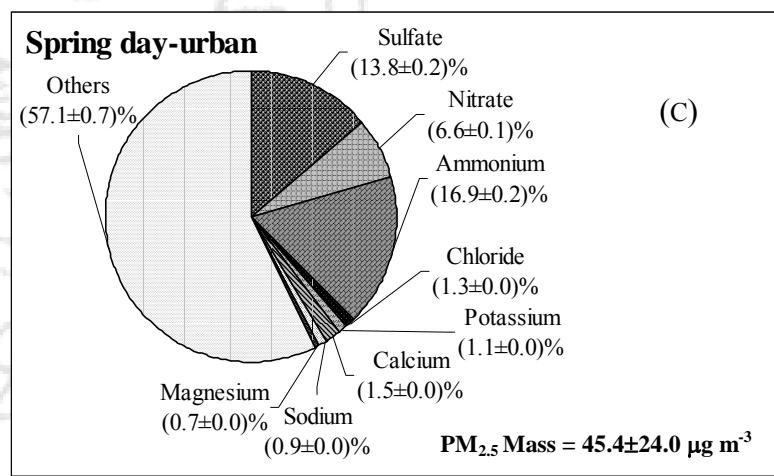
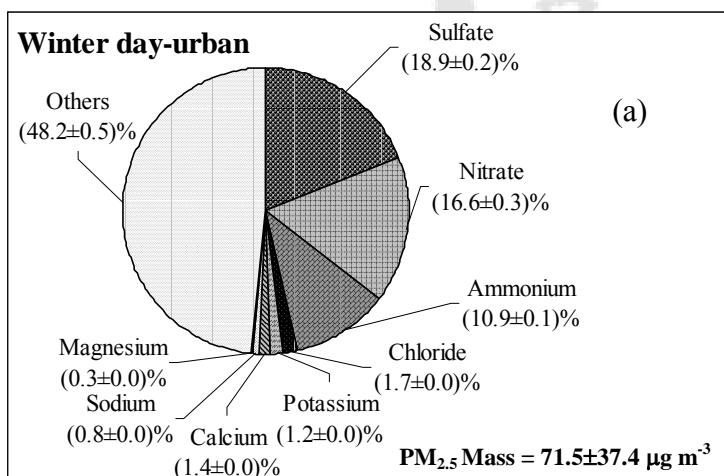


Figure 1. Mean chemical composition (%) of PM_{2.5} aerosols in Tainan urban area. (a) Daytime in winter; (b) Nighttime in winter; (c) Daytime in spring; (d) nighttime in spring.

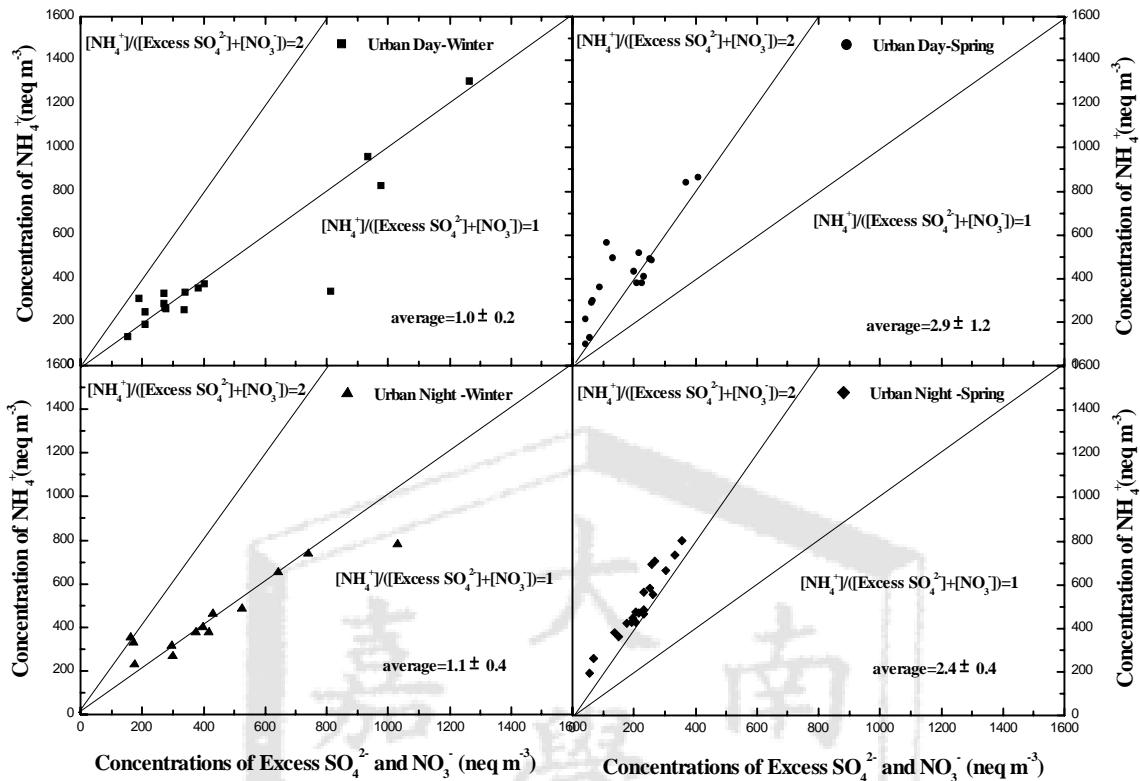


Figure 2. Concentration equivalent ratio of NH_4^+ to sum of excess SO_4^{2-} and NO_3^- for Tainan urban $\text{PM}_{2.5}$ aerosols. (a) Daytime in winter; (b) Nighttime in winter; (c) Daytime in spring; (d) Nighttime in spring.

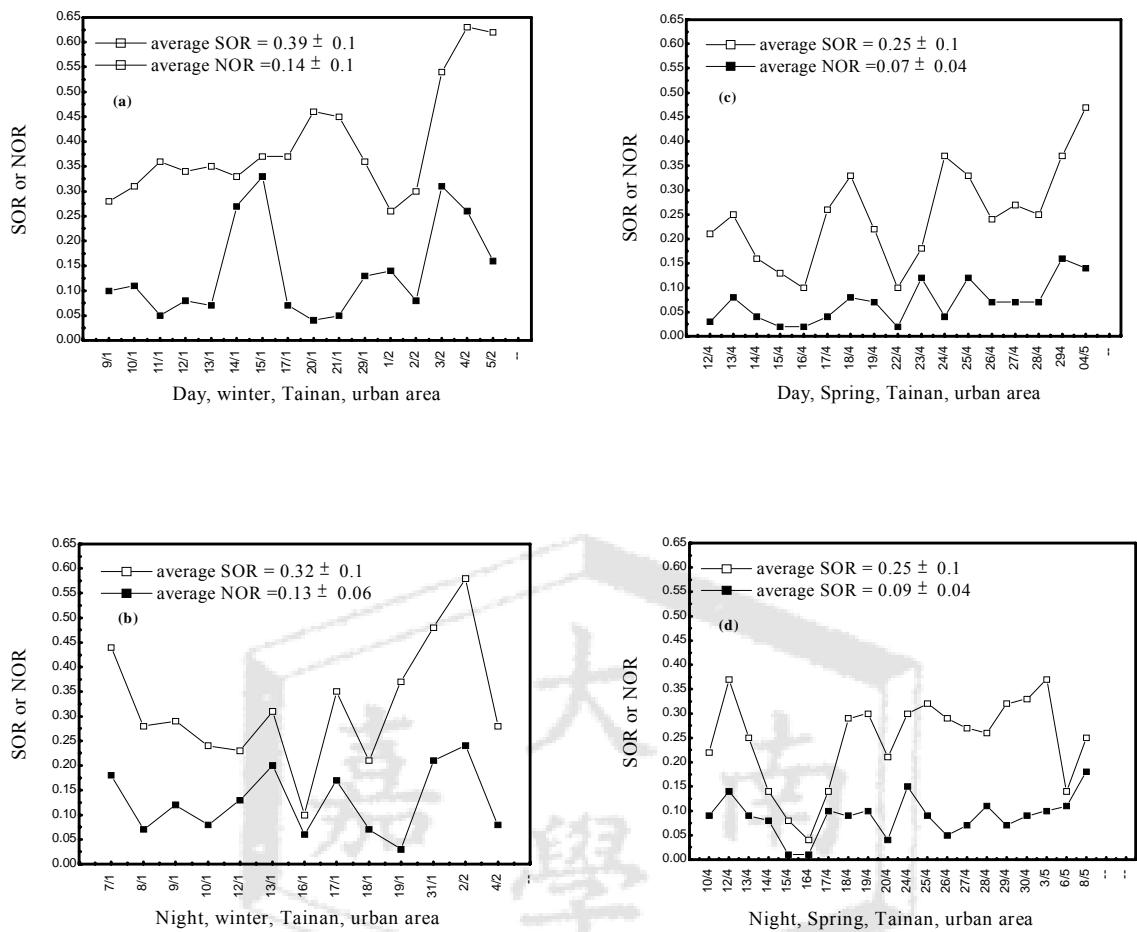


Figure 3. Various sulfur oxidation and nitrogen oxidation ratio in Tainan urban area. (a) Daytime in winter; (b) Nighttime in winter; (c) Daytime in spring; (d) Nighttime in spring.

Table 1. Comparison of SOR and NOR values which is more than 0.4 or less than 0.15 in various meteorological condition, O₃ concentration, NSS-SO₄²⁻/PM_{2.5} mass ratio and NO₃⁻/PM_{2.5} mass ratio in Tainan urban area in winter and spring.

		T (°C)	RH (%)	Ws (m s ⁻¹)	W _D	O ₃ (ppb)	NSS SO ₄ ²⁻ /PM _{2.5} mass
Urban-winter	SOR>0.4(N=8)	17.7 ± 2.4	70.3 ± 8.3	4.3 ± 1.5	N	33.9 ± 18.1	0.23 ± 0.05
	SOR<0.15(N=1)	23.8	90.9	1.8	ES	21.3	0.22
Urban-spring	SOR>0.4(N=1)	29.2	64.3	4.0	NNW	48.3	0.13
	SOR<0.15(N=8)	26.8 ± 2.1	74.2 ± 5.3	3.4 ± 2.1	S	15.7 ± 9.0	0.11 ± 0.03
		T (°C)	RH (%)	Ws (m s ⁻¹)	W _D	O ₃ (ppb)	NO ₃ ⁻ /PM _{2.5} mass
Urban-winter	NOR>0.15(N=10)	19.5 ± 3.5	76.9 ± 10.7	3.2 ± 1.3	N	28.0 ± 20.3	0.21 ± 0.10
	NOR<0.05(N=2)	19.2 ± 4.0	78.4 ± 2.5	5.3 ± 7.1	N	23.5 ± 9.1	0.04 ± 0.00
Urban-spring	NOR>0.15(N=2)	27.1 ± 0.8	72.3 ± 4.9	2.6 ± 0.5	W	49.8 ± 23.3	0.07 ± 0.01
	NOR<0.05(N=10)	27.0 ± 2.5	75.3 ± 5.8	4.2 ± 1.5	W	22.5 ± 12.8	0.03 ± 0.01

Table 2. Comparison of sulfur and nitrogen oxidation ratios in various areas, Taiwan.

Location	SOR/NOR
Taichung urban area	PM ₁₀ SOR/NOR 0.14/0.04
Taichung coastal area (Tsai and Cheng, 1999)	PM ₁₀ SOR/NOR 0.18/0.06
Kaohsiung urban area (Lin, 2002)	PM ₁₀ SOR/NOR 0.29/0.12 PM _{2.5} SOR/NOR 0.18/0.06
Winter, Tainan urban area (this work)	PM _{2.5} SOR/NOR 0.36±0.12 / 0.13±0.08
Spring, Tainan urban area (this work)	PM _{2.5} SOR/NOR 0.25±0.10/ 0.08±0.04

